



UNIVERSIDAD NACIONAL "PEDRO RUIZ GALLO"

ESCUELA DE POST GRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS



**"EFECTO DEL pH Y CONCENTRACIÓN DE IONES COBRE EN
LA DEGRADACIÓN DEL CIANURO POR OZONIZACIÓN"**

TESIS

**PRESENTADA PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERÍA
DE PROCESOS INDUSTRIALES**

AUTOR:

BACH. CELSO NAZARIO PURIHUAMÁN LEONARDO

ASESOR:

MSC. DÍAZ VISITACIÓN JUAN CARLOS

LAMBAYEQUE – PERÚ

2020

"Efecto del pH y concentración de iones cobre en la degradación del cianuro por ozonización"



Bach. Celso Nazario Purihuamán Leonardo

AUTOR



Msc. Juan Carlos Díaz Visitación

ASESOR

Presentada a la Escuela de Postgrado de la Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo para optar el Grado de: MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN INGENIERIA DE PROCESOS INDUSTRIALES

APROBADO POR:



Msc. Ronald Alfonso Gutierrez Moreno
PRESIDENTE DEL JURADO

MSc. Ada Patricia
Barturén Quispe

Firmado digitalmente por MSc.
Ada Patricia Barturén Quispe
Fecha: 2020.11.12 09:02:51
+05'00'

Msc. Ada Patricia Barturén Quispe
SECRETARIO DEL JURADO



MSC. Doyle Isabel Benel Fernández
VOCAL DEL JURADO

2020

ACTA DE SUSTENTACIÓN

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

144

Siendo las 6:00 pm horas del día 04 de Marzo del año Dos Mil
veinte (2020) en la Sala de Sustentación de la Escuela de Posgrado de la
Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo de Lambayeque, se reunieron los miembros del Jurado,
designados mediante Resolución N° 948-2018-EPG de fecha 26/04/2018, conformed por:
Msc. Ronald Alfonso Gutierrez Moreno PRESIDENTE (A)
Msc. Ada Patricia Barrios Buispe SECRETARIO (A)
Msc. Doyle Isabel Benel Fernandez VOCAL
Msc. Juan Carlos Diaz Visitation ASESOR (A)

Con la finalidad de evaluar la tesis titulada Efectos del PH y concentración
de iones cobre en la degradación de cianuro
por ozonización

presentado por el (la) Tesisista Celso Nazario Puriwaman Leonardo
sustentación que es autorizada mediante Resolución N° 293-2020-EPG de fecha 25
de Febrero del 2020

El Presidente del jurado autorizó del acto académico y después de la sustentación, los señores
miembros del jurado formularon las observaciones y preguntas correspondientes, las mismas que
fueron absueltas por el (la) sustentante, quien obtuvo 95 puntos que equivale al
calificativo de Excelente

En consecuencia el (la) sustentante queda apto (a) para obtener el Grado Académico de:
Maestro en ciencias con mención en Ingeniería
de Procesos Industriales

Siendo las 6:59 horas del mismo día, se da por concluido el acto académico, firmando la
presente acta.


PRESIDENTE


SECRETARIO

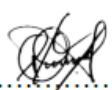

VOCAL


ASESOR

DECLARACIÓN JURADA DE ORIGINALIDAD

Yo, Celso Nazario Purihuamán Leonardo, investigador principal, y Msc. Juan Carlos Díaz Visitación, asesor del trabajo de investigación "EFECTO DEL PH Y CONCENTRACIÓN DE IONES COBRE EN LA DEGRADACIÓN DEL CIANURO POR OZONIZACIÓN", declaramos bajo juramento que este trabajo no ha sido plagiado, ni contiene datos falsos. En caso se demostrara lo contrario, asumimos responsablemente la anulación de este informe y por ende el proceso administrativo a que hubiera lugar y que pueda conducir a la anulación del título o grado emitido como consecuencia de este informe.

Lambayeque, 10 de Noviembre del 2020

Bach. Celso Nazario Purihuamán Leonardo.....

Msc. Juan Carlos Díaz Visitación.....

DEDICATORIA

A mis padres por forjar en mí, siempre, el deseo de superación personal y alcanzar los objetivos trazados.

A mi esposa e hijos, quienes son constantemente el
motivo de mi superación

AGRADECIMIENTO.

A mis hermanos quienes de una u otra manera,
siempre me estuvieron apoyando en el logro de mis
objetivos

A mi asesor de tesis, Msc. Juan Carlos Diaz
Visitación, quien siempre estuvo llano a absolver mis
consultas e inquietudes.

Al jefe de laboratorio del área de Fisicoquímica de la
Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, Sr. Floriano
Saucedo, por su constante apoyo y actitud para con
mi persona.

INDICE

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN..... 12

CAPITULO I: ANALISIS DEL OBJETO DE ESTUDIO 15

1.1. Población y muestra..... 15

1.2 Operacionalización de variables 15

1.3. Equipos y Materiales de Laboratorio 16

1.4 Procedimiento..... 16

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO 19

2.1. Antecedentes de la investigación 19

2.2. Fundamentación teórica 21

2.3 Fundamentación Legal 36

CAPITULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS 38

3.1. Análisis de los resultados 38

3.2. Discusión 43

CONCLUSIONES 45

RECOMENDACIONES 46

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 47

ANEXOS..... 50

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Procedimiento experimental de la degradación de cianuro con ozono | 18 |
| Figura 2: Clasificación de las distintas formas de cianuro. Se diferencian dos grandes grupos, cianuros inorgánicos y orgánicos..... | 24 |
| Figura 3: Medias marginales estimadas de eficiencia de remoción a tres niveles de pH y tres concentraciones de iones de Cu^{2+} | 42 |
| Figura 4: Fotómetro multiparamétrico Hanna..... | 55 |
| Figura 5: Generador de ozono modelo CH-KTA-3G | 56 |
| Figura 6: Reactivo para determinación de cianuro..... | 57 |
| Figura 7: Reactor batch y equipo de ozonización | 58 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Diseño de matriz experimental, diseño factorial | 18 |
| Tabla 2: Contenidos de cianuro total de solución (mg/L) después del tratamiento con ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu ²⁺ | 39 |
| Tabla 3: Porcentajes de remoción de cianuro (%) después del tratamiento con ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu ²⁺ | 40 |
| Tabla 4: Estadísticos descriptivos que resultan de la eficiencia de remoción de cianuro por aplicación de ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu ²⁺ | 41 |
| Tabla 5: Análisis de la varianza de la variable eficiencia de remoción CN en los grupos establecidos por las combinaciones de los valores de las variables pH y concentración Cu ²⁺ | 42 |

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación fue determinar el efecto del pH y la concentración de iones cobre en la degradación del cianuro por ozonización, empleando el método PAOs – procesos avanzados de oxidación; se construyó un reactor por lotes de 3 litros de capacidad de trabajo, con una altura de 80 cm, abastecido con aire y ozono a través de una compresora y un generador de ozono portátil, ensayándose tres niveles de pH 9,0, 10,5 y 12,0 y tres niveles de concentración de iones de cobre, 0, 160 y 320 ppm. Se utilizó un diseño factorial, lo que resultó en 9 combinaciones de pH- concentración de Cu^{2+} , y un total de 27 ensayos. Cada lote duró 20 minutos y se empleó 5 mg de ozono por cada mg de cianuro, por lo que se emplearon, soluciones simuladas de 500 ppm de cianuro total; los contenidos de cianuro después de cada ensayo permitieron calcular, la eficiencia de remoción de cianuro. Como resultados se logró eficiencias de remoción mayores de 99%, pero solo con las combinaciones de pH 10,5 se obtuvo valores de cianuro debajo del límite permisible para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable, según DS N° 004-2017-MINAM. La mejor combinación fue pH 10,5 y 160 ppm de iones Cu^{2+} , con el cual se logró una remoción de 99,99% y un nivel de cianuro residual de 0,02 ppm.

Palabras clave: cianuro, ozono, cobre

ABSTRACT

The objective of this research work was to determine the effect of pH and the concentration of copper ions on the degradation of cyanide by ozonization, using the PAOs method – advanced oxidation processes; a batch reactor of 3 liters of working capacity was built, with a height of 80 cm, supplied with air and ozone through a compressor and portable ozone generator, testing three levels of pH 9.0, 10.5 and 12.0 and three concentration levels of copper ions, 0, 160 and 320 ppm. A factorial design was used, resulting in 9 combinations of Cu^{2+} pH-concentration and a total of 27 trials. Each batch lasted 20 minutes and 5 mg of ozone was used per mg cyanide, so simulated solutions of 500 ppm of total cyanide were used; cyanide content after each trial allowed cyanide removal efficiency to be calculated. As results, removal efficiencies greater than 99% were achieved, but only with pH combinations 10.5 cyanide values were obtained below the permissible limit for surface water intended for drinking water production, according to DS No. 004-2017-MINAM. The best combination was pH 10.5 and 160 ppm of Cu^{2+} ions, with which a removal of 99.99% and a residual cyanide level of 0.02 ppm was achieved.

Keywords: cyanide, ozone, copper

INTRODUCCIÓN

Con el aumento de la población y el desarrollo de diversas industrias en todo el mundo, el suelo y las aguas subterráneas están más propensas a la contaminación que nunca. El cianuro es un radical carbono-nitrógeno que se encuentra en los compuestos orgánicos e inorgánicos. Es muy peligroso y tóxico. Su toxicidad se debe a sus propiedades fisicoquímicas. Debido al grupo ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$) del cianuro, existen varias formas diferentes de cianuro encontrado en la naturaleza (Mirizadeh et al., 2014). Históricamente, en la Primera Guerra Mundial, el cianuro se usó como arma química. Los compuestos de cianuro se pueden utilizar en minería de oro, fabricación de acero, producción orgánica y química, electrodeposición, síntesis de polímeros y otros procesos industriales, en diversas industrias como colorantes y farmacéutica, producción agrícola y de resinas, e industrias de almidón de yuca; por lo tanto, los expertos ambientales también tienen una preocupación al respecto (Glanpracha y Annachhatre, 2016). El cianuro es venenoso para todos los organismos. Por lo tanto, es crucial eliminarlo de los efluentes industriales (Javaheri et al., 2017). Grandes cantidades de cianuro son producidas regularmente por las industrias en las corrientes de aguas residuales; es un peligro de salud intenso para todos los seres vivos y el ecosistema. Los cianuros se eliminan frecuentemente por biodegradación, métodos químicos y físicos (Kebeish et al. 2015).

Respecto a los métodos químicos para eliminación de cianuro de los efluentes mineros se utiliza comercialmente el proceso AVR (acidificación, volatilización y regeneración), proceso Degussa (con peróxido de hidrógeno) y proceso INCO (con dióxido de azufre). Todos estos procesos tienen la desventaja que operan con reactivos peligrosos y tóxicos, y dificultades de un buen control. Sin embargo, estudios realizados por la Agencia de Protección Ambiental Americana (U.S. Environmental Protection Agency) mencionan como posible tratamiento para aguas de desecho que contienen cianuro, el uso de gas ozono para la oxidación del mismo. Indican que ocurrirá la oxidación total del cianuro a cianato y a continuación a bicarbonato y nitrógeno. Adicionalmente también indican que los complejos metálicos de cianuro con zinc y plata también son oxidados

totalmente por el gas ozono (Pinto, 2013). Las variables que afectarían el proceso de degradación de cianuro con ozono serían el pH, la temperatura, concentración de ozono, presencia de tiocianato, y la presencia de metales como el cobre (Nava, Uribe y Pérez, 2003).

El proyecto es importante porque la disminución de cianuro en las fuentes de agua disminuirá la contaminación de vida acuática y atmosférica. La detención o eliminación de cianuro en estos efluentes tendrá un efecto positivo sobre la salud de la población cercana a los efluentes de la minería de oro u otras industrias. Además, la generación de ozono utiliza energía eléctrica, la cual con procesos más eficientes se logra a menores costos en comparación a 20 a 30 años atrás. El proyecto se justifica porque el uso de ozono como oxidante en la degradación de cianuro presente en efluentes de la minería de oro y plata constituye una tecnología limpia debido a que este se genera a partir del aire ambiental y no produce residuos tóxicos en su aplicación. También, su aplicación requiere bajo mantenimiento, no se necesita transporte, almacenamiento o manejo de reactivos químicos. Estas ventajas no solo traen ventajas económicas, sino que también trae efectos de menos impacto ambiental por posible derrame de productos químicos, por ejemplo. Por tanto, el presente trabajo de investigación entra dentro del marco general de mejora continua desde el punto de vista medioambiental para una producción sostenible. Adicionalmente, el conocimiento que se va a aplicar y se va adquirir al desarrollar esta investigación experimental podrá ser aplicado a nivel industrial como una alternativa real.

Por todas las razones indicadas se formula el siguiente problema: ¿en qué medida el pH y la concentración de iones cobre afectan la degradación del cianuro por ozonización? Por esto, el objetivo general es establecer si existe efecto del pH y la concentración de iones de cobre sobre la degradación del cianuro por ozonización. Entonces, los objetivos específicos que se establecen son: preparar solución sintética de cianuro, establecer los niveles de pH y concentración de iones de cobre para hacer un diseño factorial, determinar la influencia individual y combinada de las variables ensayadas sobre la degradación del cianuro, y establecer los valores óptimos de pH y concentración de iones de cobre para obtener el máximo grado de degradación del cianuro. La

hipótesis que responde al problema es que la aplicación de diferentes pHs y concentraciones de iones cobre afectaran en forma individual y combinada la eficiencia de degradación del cianuro por el proceso de ozonización. Para demostrar la hipótesis se emplea un diseño factorial de dos factores y tres niveles, es decir nueve combinaciones.

CAPITULO I: ANALISIS DEL OBJETO DE ESTUDIO

1.1. Población y muestra

La población estuvo constituida por 100 litros de solución simulada de cianuro de sodio, con una concentración inicial de 500 ppm, es decir 500 mg en un litro de solución. Las soluciones se prepararon en lotes de 9 litros. El agua de dilución empleada fue agua embotellada de mesa, que dio negativo para cianuro.

La muestra que se utilizó para cada ensayo fue de tres litros. Después de transcurrido el proceso se tomó 10 ml de la muestra para el análisis de cianuro residual.

1.2 Operacionalización de variables

1.2.1 pH

Para la primera variable independiente, se utilizó tres niveles de pH: 9.0, 10.5 y 12.0, en incrementos de 1.5.

1.2.2 Concentración de iones de cobre

Para la segunda variable independiente, se aplicó tres niveles de concentración de iones de cobre: 0 ppm, 160 ppm y 320 ppm. Los iones de cobre se obtuvieron diluyendo sulfato de cobre pentahidratado, grado reactivo.

1.2.3 Eficiencia de remoción de cianuro

La variable dependiente, resulta de la medición del contenido de cianuro total en cada una de las muestras. Se calculó en base a la fórmula:

$$Eficiencia\ de\ remoción = \frac{CN_o - CN_f}{CN_o} * 100$$

Donde:

CN_o = concentración inicial de cianuro, 500 ppm

CN_f = concentración final del cianuro después del tratamiento, ppm

1.3. Equipos y Materiales de Laboratorio

Balanza analítica: capacidad máxima 100 g, precisión 0.00001 g

Reactor batch de ozonización: con capacidad de 3 litros de solución de cianuro. El reactor tiene incorporado un compresor de aire de flujo de 3 litros/min.

pH-metro: portátil, Lovibond, rango de 0.00 a 14.00, resolución 0.01 unidades.

Probetas: de 10, 100, y 1000 ml

Vaso de precipitación: de 500 y 1000 ml

Generador de ozono: modelo CH-KTA-3G. Flujo 28.3158 litros/min, con regulación a tres concentraciones de ozono: 3, 9 y 15 mg de ozono por litro.

Fotómetro multiparamétrico de sobremesa: Modelo C 200, Hanna, Rango 0.000 a 0.200 mg/L, resolución 0.001 mg/L, precisión ± 0.005 mg/L, desviación ± 0.001 mg/L. Diodo emisor de luz a 610 nm.

Reactivos para fotómetro Hanna C200: 93714A-0, 93714B-0 y 93714C-0, específicos para determinación de cianuro.

Hidróxido de sodio: En lentejas, grado comercial, 99% pureza

Cianuro de sodio: en escamas, pureza > 98%.

Sulfato de cobre pentahidratado: granulado, 99% de pureza

1.4 Procedimiento

1.4.1 Construcción del reactor batch de ozonización

Se construyó un reactor cilíndrico de 3.0 litros de volumen de trabajo y volumen total 3.61 litros, con un diámetro de 7.62 cm y una altura total de 80 cm. Se colocó dos difusores de 2.5 cm de piedra porosa para burbujear el ozono. El dispositivo estaba provisto de un compresor de aire para mejorar el contacto del ozono con el agua. La tapa superior del reactor tenía como salida

un orificio de 0.2 cm de diámetro. En la parte inferior se hizo una perforación para adaptar una toma muestra para separar agua para el análisis después del realizar el proceso.

1.4.2 Procedimiento experimental

Para cada combinación de pH y concentración de iones de cobre se realizó tres repeticiones, por tal motivo se preparó un lote de 9 litros con 500 ppm de cianuro, se ajustó el pH y la concentración de iones de cobre a los valores de la experimentación. Se cargó el reactor con 3 litros de la solución previamente preparada, se reguló el timer del generador de ozono en 20 minutos y se regulo al máximo concentración de ozono, es decir 15 mg/litro. En forma simultanea se prendió el compresor de aire. Después de transcurrido el tiempo de reacción se tomó 10 ml de muestra para el análisis con el fotómetro Hanna C200. En algunos casos se tuvo que utilizar el método de dilución para ajustarse al rango de lectura del fotómetro. Todo el proceso se realizó por lote, sin uso de recirculación, y se operó a temperatura y presión ambiental. Los cálculos de tiempo de reacción y las dosis de cianuro de sodio, y sulfato de cobre pentahidratado están en el Apéndice.

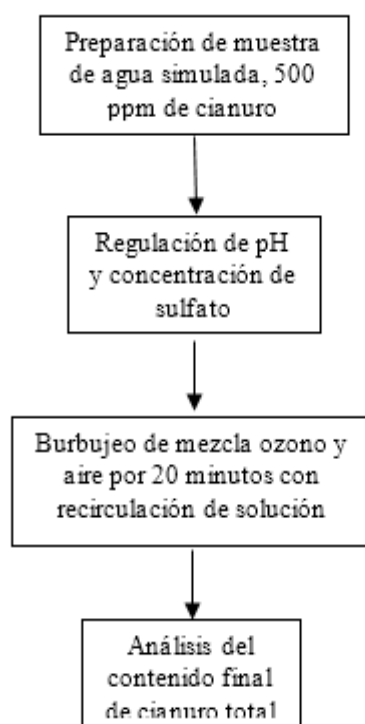


Figura 1: Procedimiento experimental de la degradación de cianuro con ozono

Fuente: elaborado por el autor

1.4.3 Recolección de datos

El método utilizado para la recolección de datos fue la observación estructurada, realizándose el registro sistemático en cuadros de comportamiento de las variables estudiadas (pH, concentración de iones de cobre y eficiencia de remoción de cianuro). Para cada combinación se registró el contenido de cianuro total y se calculó la eficiencia de remoción.

Tabla 1

Diseño de matriz experimental, diseño factorial

| Concentración Cu ⁺² pH | Cu1 0 | Cu2 160 mg/L | V3 320 mg/L |
|---|----------|-----------------|----------------|
| pH1: 9.0 | pH1-Cu1 | pH1-Cu2 | pH1-Cu3 |
| pH2:10.5 | pH2-Cu1 | pH2-Cu2 | pH2-Cu3 |
| pH3: 12.0 | pH3-Cu1 | pH3-Cu2 | pH3-Cu3 |

Fuente: elaborado por el autor

1.4.4 Análisis estadístico de los datos

Se utilizó el programa estadístico IBM SPSS Statistics 21 para realizar el análisis factorial de varianza con la finalidad de determinar si los factores (pH y concentración de iones Cu), afectan en forma individual y conjunta, la variable dependiente (eficiencia de degradación de cianuro):

CAPITULO II: MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la investigación

En los últimos años se están realizando investigaciones en lo que se conoce como “procesos avanzados de oxidación” (PAOs) donde se incluye la oxidación con ozono (. A continuación, se resume algunos antecedentes del problema.

Barbosa y Castro (2012), presentaron su trabajo de investigación “Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO_2 y $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante”. Los investigadores realizaron su investigación empleando algunos agentes foto catalizadores, con la finalidad de amenorar las energías altas de la banda, de tal manera que sea competitiva frente al empleo de TiO_2 . Se determinó también que la aplicación de algunos coadyuvantes de oxidación, tales como el peróxido de hidrogeno H_2O_2 y el ozono O_3 , producen mayores radicales OH^\cdot siendo este, un buen indicador para el logro de mayor remoción de cianuro. Se empleó como fuente de radiación, luz solar, se aplicaron distintos métodos, logrado resultados experimentales en la degradación del cianuro, 100mg=l sobre TiO_2 Degussa P -25 y $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, para ello, se usó un foto reactor CPC cuya capacidad fue de 4 litros de solución. En los resultados se determinó que el efecto del pH es vital, así como el tipo de catalizador y el coadyuvante de oxidación. Ante la presencia de los agentes oxidantes O_3 y H_2O_2 se logró una mayor remoción de cianuro, oxidándose el cianuro libre a cianato, ya que la presencia de estos coadyuvantes generan la formación de radicales oxidrilo OH^\cdot , llegando a obtener porcentajes de remoción de cianuro libre de entre 64% y 72% cuando se empleó $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y un 67% y 71% cuando se empleó TiO_2 Degussa P-25.

Lin et al. (2018), publicaron su trabajo de investigación “Cyanide Containing Wastewater Treatment by Ozone Enhanced Catalytic Oxidation over Diatomite Catalysts”. Los autores reconocen que las aguas residuales que contienen

cianuro que se descargan del proceso de extracción de oro crean problemas ambientales debido a la toxicidad del cianuro. Como uno de los prometedores procesos de oxidación avanzada, la oxidación catalítica con ozono se considera efectiva en la purificación de cianuro. La diatomita, un mineral natural, se utilizó como catalizador en este estudio. Se investigó el efecto de la dosis de O_3 , la salinidad, la concentración inicial de cianuro y la condición inicial de pH. Se observó que la tasa de eliminación de cianuro fue mucho mayor en el proceso de oxidación catalítica con ozono que en el proceso de ozono solo. La condición alcalina fue especialmente favorable para el cianuro en la oxidación catalítica con ozono. El ozono y la oxidación catalítica con ozono se simularon mediante un modelo de cinética de pseudo primer orden. La contribución constante aparente de velocidad de primer orden del catalizador de diatomita fue de 0.0757 min^{-1} , y el porcentaje de contribución fue del 65.77%.

Maya et al. (2018), publicaron su trabajo de investigación "Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation". En este estudio, se sintetizaron muestras de ZnO modificado con ftalocianina de cobre (II) (CuPc) (0,1% y 0,5% en peso) a través del método sol-gel. La actividad fotocatalítica de los catalizadores de ZnO-CuPc se evaluó sobre la degradación del azul de metileno (MB) y el cianuro de potasio (KCN) bajo luz UV y visible. La concentración de colorante se determinó espectrofotométricamente a 665 nm durante el tratamiento. El contenido de CN^- durante la reacción fotocatalítica se analizó potenciométricamente usando un electrodo selectivo de iones de cianuro. Ambos contaminantes fueron completamente degradados bajo ambas fuentes de luz; sin embargo, la tasa de degradación más alta se observó para la descomposición de MB logrando la degradación completa en 150 min.

Morillo et al. (2019), publicaron su investigación "Tratamiento combinado con el uso de ozono para la remoción de cianuro de efluentes: una comparación". Los autores indican que, alrededor del mundo y en casi todas

las industrias mineras, es muy empleado el cianuro, el cual permite un mayor porcentaje de recuperación del mineral preciado, el oro; ello hace que las aguas residuales y relaves productos de estos procesos contengan cianuro, el cual debe usarse un procedimiento adecuado para removerlo en su totalidad. Para la evaluación de la remoción del cianuro emplearon distintos oxidantes y coadyuvantes tales como, O_3/H_2O_2 , O_3/CA y $O_3/H_2O_2/CA$, es decir distintas combinaciones formadas por el ozono (O_3), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y un mineral denominado carbón activado (CA). Acondicionaron soluciones cianuradas cuya concentración de cianuro fue de ($[CN^-]_o = 15.37$ mM). El ozono fue producido a través de un generador, el cual captó el oxígeno seco, obteniéndose una producción de 2.51 g O_3/h ($[O_3]_{fase\ gaseosa} = 6.9 \times 10^{-2}$ g/L). Para la obtención de los resultados se evaluó como se comporta cada procedimiento, midiéndose al final la concentración de cianuro (CN^-), así como también el consumo del ozono durante todo el tratamiento. En todos los casos la mayor remoción de cianuro se logró, en soluciones alcalinas, es decir cuando el pH se encontraba a valores de 11; el empleo de peróxido de hidrógeno H_2O_2 logró una remoción mayor usando una dosis de 10 mg $H_2O_2/mg\ O_3$. Se concluye que el empleo del carbón activado (CA) no aumenta la remoción del cianuro, cuando se compara con el empleo solo del ozono en soluciones cianuradas. El mayor porcentaje de remoción se logró cuando se combinó el ozono y el peróxido (O_3/H_2O_2) seguida de la combinación $O_3/H_2O_2/AC$. El tiempo para el tratamiento fue de 3 minutos.

2.2. Fundamentación teórica

2.2.1 Cianuro

El cianuro está considerado como potencialmente muy letal; esta sustancia la podemos encontrar en distintas formas, tales como, un gas sin color, como el cianuro de hidrógeno (HCN), o el cianuro de cloro o cloruro de cianógeno ($ClCN$), el cual, podemos encontrarlo también de manera sólida o cristalina como por ejemplo el cianuro de sodio ($NaCN$) o el cianuro de potasio (KCN). El olor a “almendras amargas” es clásico del cianuro, aunque es un olor no

siempre detectable por el órgano del olfato, causando innumerables lesiones o muertes en el ser humano. A el cianuro también se le conoce como *N* (para el cianuro de hidrógeno) y *CK* (para el cloruro de cianógeno), propio de las denominaciones militares.

2.2.1.1 Usos del cianuro

El cianuro es muy empleado en el sector industrial, tales como procesamiento de textiles, fabricación de papel, elaboración de plásticos; se puede encontrar también en el proceso de elaboración y revelación de fotografías, sus sales son muy empleadas en el sector metalúrgico para la galvanización, en la limpieza de materiales así como recuperar del metal oro. El gas de cianuro podemos emplearlo también para acabar con las plagas e insectos, en la agricultura edificios así como en barcos.

Desde inicios del siglo XIX, ya se usaba el cianuro en la minería, pues, permite recuperar el metal oro a partir de los distintos compuestos que se forman en la explotación minera, el derivado de cianuro mas empleado en estas actividades auríferas es el cianuro de sodio, pues permite diluir y lixiviar el oro con cierta facilidad. Este proceso fue patentado en el Reino Unido por J.S. MacArthur y los hermanos W. y R. Forrest el 19 de octubre de 1887. Una forma más fácil y segura de manipular el cianuro es como una de sus sales, es decir el cianuro de sodio, debido a ello es que, del total de la producción a nivel mundial de cianuro, alrededor del 20% se usa para procesar esta sal sólida. Del porcentaje producido de cianuro de sodio aproximadamente el 99% es decir un 18% de la producción total es utilizada en la minería a nivel mundial, casi en su totalidad para la recuperación de altos porcentajes de oro. Estos procesos para la recuperación aurífera en las minerías requieren de soluciones bastante diluidas. (Guerrero, 2006).

2.2.1.2 La química del cianuro

El cianuro es una materia que representa a una serie de compuestos químicos, caracterizados por su enlace covalente triple, es decir, el átomo

de carbono está ligado al átomo de hidrógeno unidos por el enlace por triplicado.

$(C\equiv N)^-$ ión *Cianuro*

Es el enlace del radical cianuro responsable del comportamiento complejo de esta sustancia. Los iones que contienen al átomo de carbono y del nitrógeno poseen enlace sigma (σ), dos enlaces pi (π) y dos orbitales enlazantes desocupados; estos dos primeros orbitales de su estructura se llenarán con el máximo número de electrones, haciendo que los otros orbitales estén vacíos. A causa que los orbitales $\sigma+\pi$ (1+2) están llenos con electrones se comportan como un halógeno.

Además, el comportamiento pseudohalógeno de esta sustancia no explicaría claramente la formación de los compuestos denominados cianurados metálicos cuando se unen con los metales de transición (Fe, Co, Ni, Cu y Zn). Pero los orbitales del ion cianuro, pueden formar conexiones con las orbitas “d” (parcial) o en la totalidad llenas de los metales de la serie de transición.

Se destaca también la estabilidad de los complejos cianurados con los metales; esto debido a que, se forma un “enlace recíproco” formado por la contribución de dos electrones, bien del ion cianuro al metal o a la inversa. Se considera a los iones cianuro como completamente reactivo, es decir fácilmente combinable, o de fácil rompimiento, debido a que poseen un enlace triple; sabemos que los enlaces triples son más fáciles de romper, que los enlaces dobles o simples. (Smith y Mudder, 1991).

Las formas en las que puede presentarse el cianuro en la naturaleza pueden clasificarse en cianuros inorgánicos y orgánicos.

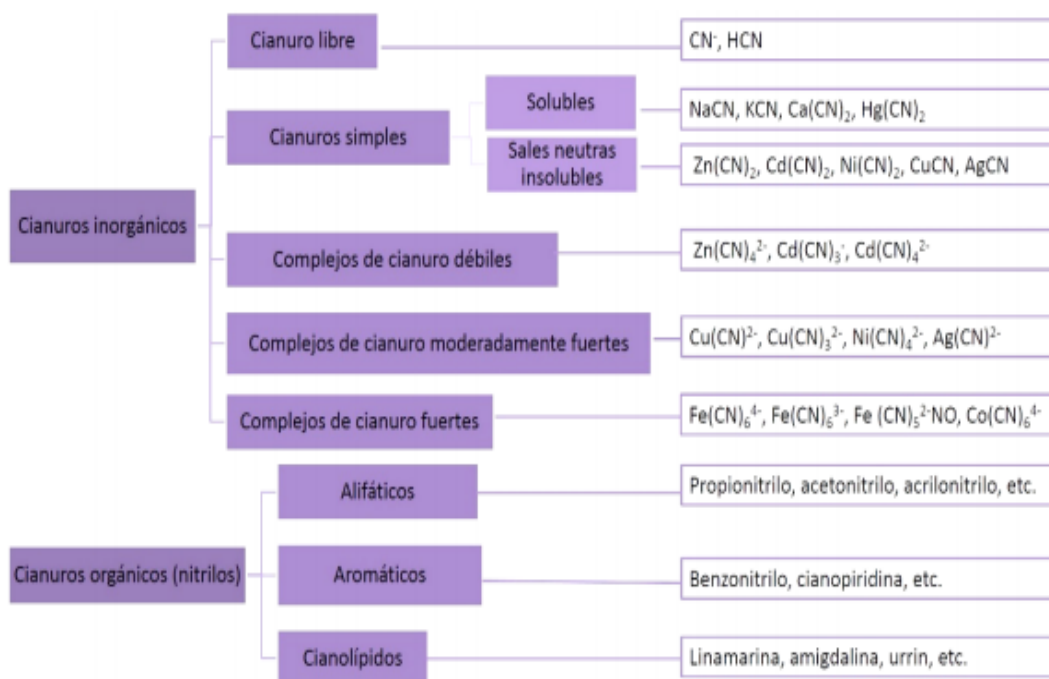


Figura 2: Clasificación de las distintas formas de cianuro. Se diferencian dos grandes grupos, cianuros inorgánicos y orgánicos.

Fuente: Pedregosa, 2016

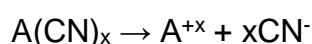
2.2.1.3 Compuestos del Cianuro

Delgado (2009), clasifica los diferentes compuestos del cianuro de la siguiente manera.

a) Cianuro libre: Esta expresión se usa mayormente cuando nos referimos a las sustancias $(CN)^-$ conocida como ion cianuro, el cual es disoluble en agua de cualquier proceso, así como para describir a otra sustancia más volátil (HCN), conocida como ácido cianhídrico, que generalmente se forman en las soluciones. Como ejemplo, podemos mencionar, a las sales de cianuro de sodio, estas, cuando entran en contacto con el solvente H_2O se disuelven formando iones sodio y anión cianuro; este último puede combinarse con el ion hidrógeno para en conjunto formar el HCN, en esta parte, el pH de la solución determinará la cantidad del ion hidrógeno en el agua. Si el pH de la solución es menor a

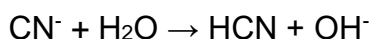
7, casi todo el cianuro libre se encuentra como ácido cianhídrico HCN, pues las soluciones ácidas facilitan la presencia de HCN. Mientras que, a valores de pH 9,24, las cantidades de HCN y CN^- son iguales.

b) Compuestos Simples de cianuro: Las sustancias simples de cianuro reaccionan con algunos metales formando algunas sales de ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.), los cuales se disocian fácilmente en el agua o en soluciones para producir algunos cationes y aniones, tales como, alcalinotérreos libres y aniones cianuro. El margen de solubilidad de los cianuros simples es muy elevado sobre todo cuando se encuentran en soluciones con el agua. Los compuestos solubles, en mayor incidencia los cianuros de álcali, se ionizan para liberar los iones cianuro, tal y como se demuestra en la siguiente reacción:



Dónde: “x” equivale la valencia de A.

La influencia del Ph y la temperatura es muy marcada en la solubilidad de estos compuestos. Cuando se mezcla el ion cianuro con el agua se produce una reacción de hidrolización, el cual da como producto al ácido cianhídrico, tal como se muestra en la siguiente reacción.



El comportamiento a continuación es de la hidrólisis del HCN.

c) Compuestos complejos de cianuro: La siguiente formula $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$, es la que representa a los cianuros denominados metálicos complejos, donde “A” representa al álcali, “y” representa al número de álcalis, “M” puede ser cualquier metal pesado (cobre, níquel, plata, hierro ferroso o férrico, cadmio, zinc u otros) y “x” representa la valencia del álcali y a veces se considera la suma de la valencia del metal pesado. El radical $\text{M}(\text{CN})_x$ llamado también ion complejo, es liberado por los cianuros complejos solubles, como se muestra en la siguiente ecuación.



En superíndice “w” de la ecuación mostrada viene a representar el estado de oxidación de A en la molécula original. Los iones complejos

formados tienen la capacidad de seguir disociándose, lo que, en esta disociación van a liberar iones cianuro. La siguiente disociación será casi menor, debido a que los iones complejos son más estables que los compuestos originales. Está considerado también dentro de los compuestos complejos de cianuro, aquellos compuestos conocidos como WAD, que vienen a ser cianuros que se disuelven en ácidos ligeramente débiles, a pH de 4,5 aproximadamente.

d) Cianuro total (TCN): Representa al total de compuestos del cianuro que están presentes en cualquier solución acuosa. El término es muy empleado en los análisis analíticos de sustancias realizadas en el laboratorio. Prácticamente es la sumatoria de las cantidades de, cianuro libre, cianuro simple y todos los cianuros denominados complejos, incluyendo a los cianuros que se disocian sin complicaciones en ácido débil, mas conocidos como cianuro WAD.

e) Cianuro disociable con ácido débil (WAD CN): Existen algunas sales de cianuro que tienen la propiedad de disociarse en ácidos débiles con Ph de 4,5 aproximadamente, a estos compuestos se les denomina analíticamente, cianuros WAD.

f) Cianuro complejos fuertes: Los cianuros complejos fuertes se forman cuando el ión cianuro se combina con los cationes Fe cuyo estado de oxidación puede ser de +2 o +3, denominados en el primer caso ferrocianuros y en el segundo caso ferricianuros, es decir este nombre lo adoptaran dependiendo del estado de oxidación en la cual se han oxidado. El ferrocianuro se forma habitualmente en soluciones y a potenciales rédox, pero es fácilmente oxidable a ferricianuros. Los ferrocianuros o ferricianuros requieren un especial cuidado como contaminantes del medio ambiente, esto, debido a su gran estabilidad en ausencia de lu, aunque son muy disociables en su presencia. Como ya se dijo anteriormente, estos compuestos tienen una mayor resistencia a la degradación en forma

natural, no serán degradables, hasta que se disipe en su totalidad el cianuro libre y sus complejos. Especialmente los ferricianuros desprenden altos niveles tóxicos de ácido cianhídrico, si son sometidos a exposiciones elevadas de radiación ultravioleta

g) Otros compuestos derivados del cianuro

Tiocianato: Cuando el cianuro encuentra algunos compuestos sulfurados presentes en los relaves, reaccionará para formar el ion SCN^- , más conocido como ion tiociano. La reacción se produce entre el ion cianuro y los iones sulfuros presentes en compuestos sulfuros metálicos, en el proceso de lixiviación del oro u otros metales.

Cianato y Amoniaco: existen varios oxidantes del cianuro, tales como, el ozono, el peróxido de hidrógeno, cloro etc. Estas sustancias convertirán el cianuro a iones cianato como una primera reacción o reacción primaria.

. A temperatura ambiente, el cianato y tiocianato reaccionan lentamente con el agua para formar amoniaco, ion formato, y/o carbonato.

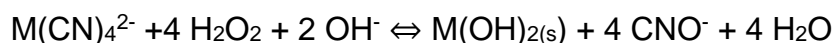
2.2.2 Procesos de Oxidación del Cianuro

Existen todavía algunos procesos convencionales empleados para la oxidación química del cianuro, estos son, empleo de dióxido de azufre con aire SO_2/Aire (denominado método INCO, pues es el nombre de la compañía minera quien la aplica), tenemos también el proceso DEGUSA, el cual hace uso del peróxido de hidrógeno. Podemos mencionar también uno de los procesos más antiguos empleados, el cual, hace uso del cloro, denominado por ello, proceso de cloración alcalina, este método hoy en día no es muy empleado, debido a la formación de subproductos altamente contaminantes (Gómez, 2012). A continuación, se hace una revisión de los principales procesos de oxidación de cianuro antiguos y modernos.

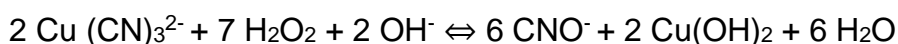
2.2.2.1 Tratamiento con H₂O₂

Esta sustancia conocida como peróxido de hidrógeno es conocido por ser un fuerte oxidante, el cual no deja residuos contaminantes como subproductos, debido a ello es empleado en diversas industrias metalúrgicas y del oro que hacen uso del cianuro, este reactivo se comercializa en recipiente PET de 1 m³ cuyas concentraciones se encuentra por encima del 70 % en H₂O₂. Esta sustancia química actúa muy bien como oxidante en soluciones o relaves cuyos pH oscilen entre valores de 10 a más, siendo que, tampoco es necesario controlar este parámetro pues el peróxido de hidrógeno por si solo tiene un carácter suavemente ácido. A continuación, se presenta las reacciones que dan lugar estas sustancias.

:



Los complejos formados por la reacción del cianuro con el cobre (Cu) y el Zinc (Zn), también son oxidados dando lugar a la formación y precipitación de los hidróxidos formados en rangos de pH de 9



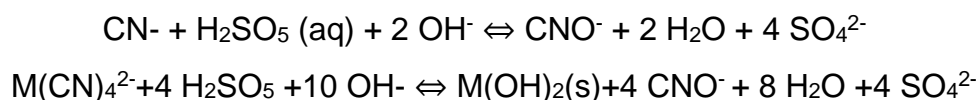
En lugares donde es necesario la oxidación del tiocianato, tendrá que emplearse oxidantes más potentes; puesto que este tiocianato no es oxidado de manera fácil, esto podría ser una ventaja, para evitar el consumo en demasía del oxidante empleado. Todo el proceso se realiza en tanques aperturados. La reacción es casi siempre invariable es decir se mantiene constante (la cinética no se ve afectada por la agitación), sin embargo, es muy útil la agitación, porque, de esta manera se asegura una buena mezcla del oxidante con el efluente, evitando con ello que los precipitados en la reacción se junten en los tanques de agitación, afectando la velocidad de la misma. La reacción estequiometria nos dice que, para oxidar un gramo de CN, se necesitan 1.31 gramos de peróxido de hidrógeno H₂O₂, aunque en la práctica

el consumo es de 2-8 gramos de H₂O₂ por gramo de CN oxidado (Arévalo, 2011).

2.2.2.2 Tratamiento con “Acido de Caro”

El procedimiento de remoción de cianuro con ácido de caro, apareció como una opción distinta a los otros métodos que ya existían en ese momento, este ácido fue aplicándose a nivel industrial casi a fines de los años 90, este método presentaba muchas ventajas y es así que actualmente se viene empleando en algunas instalaciones de los EEUU de Norteamérica

Este ácido está compuesto por una solución de H₂SO₅ (peroxo-mono-sulfuric-acid.) que se obtienen cuando se mezclan elevadas concentraciones de H₂SO₄ (mínimo del 95 %) con peróxido de hidrógeno H₂O₂ (concentración del 50-60 %). Este reactivo es generado de manera regular de acuerdo a la necesidad del proceso mediante un generador y según indicaciones de la patente (Solvay/Peróxidos), debiendo dosificarse de forma mediata en los tanques de tratamiento donde se lleva a cabo el proceso de oxidación del cianuro. La reacción es altamente exotérmica produciéndose al instante, es decir se obtiene una solución demasiado caliente al final (110-120 °C). Si bien es cierto que la sustancia es un ácido pero aún así va a requerir siempre, la presencia de una base como el NaOH o Ca(OH)₂, esta base debe ser adicionada en el mismo momento al efluente, de esta manera se logra estabilizar el pH a la operación requerida (9-9,5). A continuación, se presenta la reacción de oxidación con el ácido de caro.



Si comparamos el ácido de caro con otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), llegamos a la conclusión que este ácido es mas potente, pues su velocidad de oxidación es muy alta, ello hace que no sea necesaria la utilización de catalizadores, además su poder oxidante es letal en soluciones calaras o en fangos y lodos. El ácido de caro, originará productos

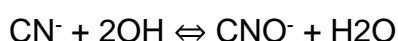
de oxidación del cianuro a cianato y este se hidrolizará de manera espontánea a carbonato y amonio (Díaz, 2016).

2.2.2.3 Tratamiento con UV-H₂O₂

En las últimas décadas se ha realizado diversos estudios de aplicación del uso del peróxido de hidrógeno con luz o radiación ultravioleta UV, en el tratamiento de relaves industriales, especialmente para la disolución de algunos disolventes de origen orgánico y también para la remoción de los cianuros presentes. Lo recomendable es emplear una frecuencia de longitud de onda de 254 nm, de tal manera que se genere una radiación capaz de eliminar los contaminantes antes mencionados; este alto nivel de longitud de onda causará el rompimiento de las moléculas formando radicales libres hidroxilo OH:



Estos radicales son muy reactivos, siendo su potencial de oxidación altamente elevado ($E^0 = 2,8\text{V}$), originando que su vida sea muy edimera. Además, en medio acuoso poseen alta movilidad muy similar a la de los iones H^+ y OH^- teniendo una gran reacción con los cianuros de acuerdo a la ecuación::



Este tipo de tratamiento es capaz de oxidar casi la totalidad de los componentes de los cianuros, incluidos aquellos más estables como los de hierro por ejemplo.

Este procedimiento se encuentra en pleno estudio (no está en funcionamiento aún en ninguna instalación) presenta grandes ventajas debido a su elevado potencial de oxidación; se considera un proceso bastante latoso pero demasiado efectivo, además no genera subproductos tóxicos. Sin embargo, se presentan algunos inconvenientes como, por ejemplo, al necesitar uso de fotoactivadores, su empleo está limitado a soluciones claras, pues la partícula en suspensión provocaría que esta, absorba la radiación, reduciendo considerablemente su intensidad y poder oxidante. Otro

inconveniente podría ser, el espesor de la solución, puesto que, para que haya una buena absorción de radiación UV en el agua clara, esta ocurre a mucho menos de 1 m de profundidad, ello implica que el espesor de la solución para que sea irradiada con eficacia debe ser pequeña, es decir de poquísimos centímetros (Gómez, 2012).

2.2.2.4 Tratamiento con ozono

El ozono (O_3) es un gas altamente oxidante y está considerado como una alternativa nueva para el tratamiento y reducción de los compuestos cianurados y sus sales. Tiene innumerables ventajas ya que está considerado como un proceso muy eficiente, pues con su uso se consigue una completa degradación de cianuros, cianatos incluidos los tiocianatos, que son sustancias más estables. A esas ventajas podemos sumar otras como, su bajo mantenimiento, no requiere de transporte, tampoco produce desechos tóxicos, no es necesario el manejo de reactivos químicos evitando riesgos de derrames al medio ambiente.

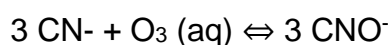
El ozono O_3 se genera mediante aire seco o directamente del ambiente, con generadores que atrapan el oxígeno presente en este y lo convierte en ozono mediante una actividad eléctrica. Existe en el ambiente desde la creación de nuestro universo y fue descubierto por el año 1785 por Van Marum, siendo nombrado como tal en 1840 por Schönbein. La contaminación y desinfección del río Sena y Niza en Europa y Francia, provocaron su uso por primera vez, en el año 1906.

Consideramos en este caso como reactivo a emplear una mezcla de ozono más oxígeno (3 % en volumen) los cuales pueden provocar fuertes condiciones oxidantes en cualquier tipo de solución, aunque para ello sea necesario agregar en forma de burbujas, de tal forma que asegure la plena reacción con el cianuro y sus componentes. Antiguamente se consideraba el costo como una desventaja, pero este ha ido bajando a medida del adelanto de la tecnología y su mayor uso como oxidante. De todas maneras, la ausencia de datos sobre la cinética

y los mecanismos de la reacción de oxidación ha encasillado su aplicación.

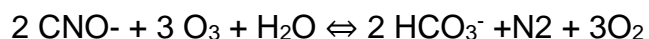
Tenemos que considerar una adecuada transferencia de masa de ozono a la solución, pues en este caso se requiere un contacto bastante eficiente; se hace este hincapié, porque, el ozono O_3 tiene una baja solubilidad en el agua y una baja concentración de este gas en agua podría ser afectado. Para ello debemos considerar algunas variables, tales como estudiar el efecto del pH de la solución, una buena velocidad de agitación, el estudio de la temperatura y también los rangos de flujo descendente en los coeficientes de transferencia de masa.

Las aplicaciones de ozonización para la oxidación del cianuro presente, indica que la oxidación es rápida y que 1 mol de cianuro consume 1 mol de oxígeno produciendo un mol de cianato.



A la primera reacción la llamaremos de “ozonización simple” pues aquí se libera oxígeno molecular quien es capaz de continuar con el proceso de degradación del cianuro. La segunda reacción es la oxidación catalítica, mucho más eficiente, debido a la presencia de un catalizador.

Luego que el cianuro y sus derivados se hayan oxidado el cianato formado, se oxidará también en forma lenta por el ozono cuyos porcentajes todavía se encuentran presentes en el agua, tal como se muestra en la siguiente reacción.

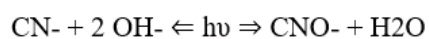
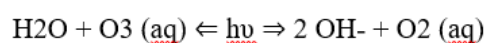


“Estequiométricamente se necesitan 1.85 g de ozono O_3 para degradar completamente 1 gramo de cianuro, sin embargo los valores obtenidos de la práctica nos indican que el rango necesario está entre 3 – 6 gramos de ozono por gramo de CN^- oxidado” (Nava et al, 1993). Se debe tener cuidado con la formación de los iones hidronio, puesto que estos pueden descomponer el

ozono haciendo que reduzca su efectividad, para ello es imprescindible controlar de manera eficiente el valor del pH de la solución, evitando que suba a concentraciones mayores que 11.

Es muy importante transferir ozono gaseoso a la solución, debido a que en la salida de los generadores mayormente se disponen como máximo de un 7 %, es muy relevante optimizar la masa de transferencia de O₃ a la solución para hacer efectiva la cinética del proceso.

En estos tiempos la tendencia al uso del ozono no es por si solo, sino integrar sus usos con la fotólisis asistida, así como con algún tipo de catalizador, que permita acelerar la velocidad de oxidación. Con ello logramos aumentar la eficacia de la reacción, así como disminuir el consumo del reactivo (que tiene un alto precio), logrando mayor eficacia en los costes. Algunos experimentos a nivel de laboratorio han demostrado que el empleo del ozono la fotólisis o algunos catalizadores ha demostrado obtener uno de los métodos más eficientes en los procesos de remoción o eliminación del cianuro, así como, de sus derivados; con ello se han obtenido niveles de cianuro residual mínimo por debajo de 0,1 mg/l en soluciones que contenían entre 1 y 100.000 mg/l. Un aumento de la intensidad de la radiación, de la temperatura del sistema o de la concentración de ozono proporciona cinéticas de reacción más óptimas. En las siguientes reacciones se muestran como los radicales OH reaccionan con el cianuro para oxidarlos hasta cianatos (Gómez, 2012).



El radical hidróxilo OH⁻, debido a que posee una carga negativa insuficiente, es muy reactivo y altamente ávido de electrones, el cual los puede obtener a partir de la oxidación del compuesto tiocianato o de otros compuestos metálicos provenientes del cianuro (tanto débil como fuerte). Cuando el ozono entra en contacto con el ion cianato resultado de la oxidación

primaria, producirá iones bicarbonato y nitrógeno tipo molecular. Se afirma que la “ozonación fotolítica” del compuesto cianuro y sus derivados consume 1 mol de ozono por mol de cianuro, sin embargo, se incrementa esa tasa a 5:1 cuando se producen los iones nitrito y nitrato.

2.2.3 Determinación del contenido de Cianuro

“Actualmente se han creado varias normas internacionales para evaluar el contenido de cianuro en una solución, sin embargo, los siguientes métodos son los más empleados” (Carranza y Zambrano, 2014):

2.2.3.1 Destilación con NaOH

Este método está basado en que, debemos volatilizar las formas encontradas de cianuro y luego como siguiente paso, condensarlas con hidróxido de sodio NaOH, se considera como un procedimiento bastante común, el cual permite volatilizar todas las formas de cianuro.

2.2.3.2 Método espectrofotométrico

Es importante evaluar la concentración de los compuestos cianurados presentes en las aguas residuales, así como en las aguas potable y también en las naturales. El método permite determinar la concentración de cianuros en sus formas de sales simples fácilmente solubles, así como en forma de radicales complejos, como el ion cianuro.

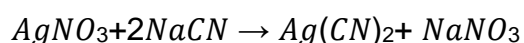
2.2.3.3 Método potenciométrico

Se emplean electrodos selectivos para iones específicos de cianuro, los cuales permite, calificar de manera potenciométrica en el destinado tipo alcalino del tratamiento primario, ello se logra, combinando con electrodos de referencia y potenciómetros que permitan su lectura en milivoltios o empleando medidores específicos de iones.

2.2.3.4 Método volumétrico

Este método se logra cuando, el ion cianuro CN^- presente en la muestra es valorado con nitrato de plata ($AgNO_3$), para lo cual, la presencia de yoduro

de potasio (*KI*) usado como indicador es importante, formándose un complejo de cianuro soluble ($(CN)_2^-$). Cuando todo el cianuro CN^- está acomplejado y si existe un pequeño porcentaje en exceso de plata (Ag^+) añadido, este, es encontrado por el yoduro de potasio, el cual es muy sensible a la plata, ocasionando un viraje en la solución..



2.2.4 Definición de términos

Algunos conceptos realizadas por el Instituto Internacional Para el Manejo de Cianuro (2016) se manifiestan de la siguiente manera:

Cianuro: Se forma cuando se unen átomos de carbono y átomos de nitrógeno, unidos por enlace triple CN^- , es una sustancia muy particular por su comportamiento y tipo de enlace. Este término cianuro se emplea también para referirse no solamente a los iones cianuro o ácido cianhídrico, sino también a todas sus sales formadas, cuando reaccionan con los metales, las cuales podemos encontrarlas en forma sólida o en soluciones.

Cianuro libre: Se considera esta denominación a los iones (CN^-) y al (HCN), denominado ácido cianhídrico o cianuro de hidrógeno, el cual puede encontrarse como sustancia gaseosa o acuosa.

Cianuro total: Se considera como cianuro total a toda forma de presentación de los cianuros, es decir, los simples, los libres y los complejos, los cianuros WAD y sus metales fuertes o pesados como los ferrocianuros y ferricianuros, cuyas fórmulas son $Fe(CN)_6^{4-}$ y $Fe(CN)_6^{3-}$ respectivamente, se considera también en esta denominación a los compuestos conocidos como los hexaciano cobaltato de fórmula $Co(CN)_6^{3-}$ más los de oro, plata y platino. No se consideran dentro de los cianuros totales a los cianatos y tiocianatos.

Cianuro WAD: Se consideran dentro de estos cianuros a aquellos que se disocian en pH moderados, cuyo valor se encuentra entre 4.5, los cuales se

liberan como ácido cianhídrico e iones cianuro y sus complejos de zinc, oro, cobre, plata, cadmio miquel y otros.

pH: Es un indicativo de la acides o alcalinidad de cualquier sustancia presente en una solución; su intervalo de medición es de 0 a 14, siendo que si el valor es 7, se considera a la sustancia como neutra, si es menor a esta, la sustancia será ácida y si es mayor la sustancia será básica o alcalina. El Log_{10} inverso de la concentración medirá la concentración de iones hidronio $[\text{H}^+]$.

Ozonización: La ozonización se contiene dentro de los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs), que se conceptúan como “procesos de oxidación que contemplan la generación de radicales hidroxilos en sumas suficientes para interaccionar con los componentes orgánicos del medio. Permite la erradicación de componentes tanto orgánicos como inorgánicos, reduciéndose el TOC, sabor, turbidez olor y color de las aguas, así como componentes refractarios (sustancias tóxicas y compuestos farmacéuticos).

2.3 Fundamentación Legal

La Ley General de Aguas establece como valor límite de 0.1 mg/L los niveles de cianuro para aguas de riego de vegetales de consumo crudo y bebida de animales, correspondiente a la Clase III (Estándares de calidad ambiental de agua, s/f).

El Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, aprobó los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y estableció Disposiciones Complementarias. Por ejemplo, para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable el límite máximo permisible es 0.07 mg/L de cianuro total. Para aguas superficiales destinadas para recreación los límites máximos establecidos son 0.022 mg/L y 0.08 mg/L para cianuro libre y cianuro WAD, respectivamente. Para aguas destinadas para la extracción, cultivo y otras actividades marino costeras y continentales establece como límite 0.004 mg/L de cianuro WAD. Agua destinada para riego de vegetales y bebida de animales establece como límite máximo permisible 0.1 mg/L de cianuro Wad.

Finalmente, para el agua de lagunas, lagos y ríos, para conservación del ambiente acuático establece como límite máximo permisible 0.0052 mg/L de cianuro libre (El Peruano, 06/06/2017).

CAPITULO III: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 2 y 3. Con los resultados de la Tabla 3, se realizó el análisis factorial de varianza con el programa IBM-SPSS Statistics 21, cuyos resultados se presentan en las Tablas 4 y 5. Para cada combinación se muestran tres valores que corresponden a las tres repeticiones. Además, se presenta una gráfica del comportamiento de la eficiencia de remoción de cianuro después del tratamiento. Para todos los ensayos el contenido inicial de cianuro fue de 500 ppm.

Tabla 2

Contenidos de cianuro total de solución (mg/L) después del tratamiento con ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu^{2+}

| | | pH de la solución simulada de cianuro | | |
|---|-------------|---------------------------------------|------|------|
| | | pH1 | pH2 | pH3 |
| | | 9.0 | 10.5 | 12.0 |
| Concentración de iones Cu^{2+} | C1: 0.0 ppm | 0.93 | 0.12 | 2.34 |
| | | 0.91 | 0.09 | 2.74 |
| | | 0.98 | 0.07 | 2.46 |
| | C2: 160 ppm | 0.85 | 0.04 | 2.05 |
| | | 0.92 | 0.05 | 1.98 |
| | | 0.88 | 0.06 | 2.22 |
| | C3: 320 ppm | 0.83 | 0.02 | 1.97 |
| | | 0.79 | 0.04 | 1.91 |
| | | 0.75 | 0.03 | 1.84 |

Fuente: elaborado por el autor

Tabla 3

Porcentajes de remoción de cianuro (%) después del tratamiento con ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu^{2+}

| | | pH de la solución simulada de cianuro | | |
|---|-------------|---------------------------------------|--------|--------|
| | | pH1 | pH2 | pH3 |
| | | 9.0 | 10.5 | 12.0 |
| Concentración de iones Cu^{2+} | C1: 0.0 ppm | 99.814 | 99.976 | 99.532 |
| | | 99.818 | 99.982 | 99.458 |
| | | 99.804 | 99.986 | 99.508 |
| | C2: 160 ppm | 99.830 | 99.992 | 99.590 |
| | | 99.816 | 99.990 | 99.604 |
| | | 99.824 | 99.988 | 99.556 |
| | C3: 320 ppm | 99.834 | 99.996 | 99.606 |
| | | 99.842 | 99.992 | 99.618 |
| | | 99.850 | 99.994 | 99.632 |

Fuente: elaborado por el autor

Tabla 4

Estadísticos descriptivos que resultan de la eficiencia de remoción de cianuro por aplicación de ozono a diferentes pHs y concentraciones de iones Cu²⁺

Estadísticos descriptivos

Variable dependiente: Eficiencia de remoción de CN

| pH | COBRE | Media | Desv. Desviación | N |
|-----------|--------------------------|----------|---------------------|----|
| pH = 9.0 | 0 ppm Cu ²⁺ | 99,81200 | ,007211 | 3 |
| | 160 ppm Cu ²⁺ | 99,82333 | ,007024 | 3 |
| | 320 ppm Cu ²⁺ | 99,84200 | ,008000 | 3 |
| | Total | 99,82578 | ,014610 | 9 |
| pH = 10.5 | 0 ppm Cu ²⁺ | 99,98133 | ,005033 | 3 |
| | 160 ppm Cu ²⁺ | 99,99000 | ,002000 | 3 |
| | 320 ppm Cu ²⁺ | 99,99400 | ,002000 | 3 |
| | Total | 99,98844 | ,006307 | 9 |
| pH = 12.0 | 0 ppm Cu ²⁺ | 99,49933 | ,037754 | 3 |
| | 160 ppm Cu ²⁺ | 99,58333 | ,024685 | 3 |
| | 320 ppm Cu ²⁺ | 99,61867 | ,013013 | 3 |
| | Total | 99,56711 | ,058044 | 9 |
| Total | 0 ppm Cu ²⁺ | 99,76422 | ,212651 | 9 |
| | 160 ppm Cu ²⁺ | 99,79889 | ,177511 | 9 |
| | 320 ppm Cu ²⁺ | 99,81822 | ,163681 | 9 |
| | Total | 99,79378 | ,179920 | 27 |

Fuente: elaborado por el autor

Tabla 5

Análisis de la varianza de la variable eficiencia de remoción CN en los grupos establecidos por las combinaciones de los valores de las variables pH y concentración Cu²⁺

Pruebas de efectos inter-sujetos

Variable dependiente: CN_{final}

| Origen | Tipo II de suma de cuadrados | gl | Media cuadrática | F | Sig. |
|------------------|------------------------------|----|------------------|---------------|------|
| Modelo corregido | ,837 ^a | 8 | ,105 | 391,836 | ,000 |
| Intersección | 268887,548 | 1 | 268887,548 | 1007209184,60 | ,000 |
| pH | ,813 | 2 | ,406 | 1522,069 | ,000 |
| COBRE | ,013 | 2 | ,007 | 25,237 | ,000 |
| pH * COBRE | ,011 | 4 | ,003 | 10,019 | ,000 |
| Error | ,005 | 18 | ,000 | | |
| Total | 268888,390 | 27 | | | |
| Total corregido | ,842 | 26 | | | |

a. R al cuadrado = ,994 (R al cuadrado ajustada = ,992)

Fuente: elaborado por el autor

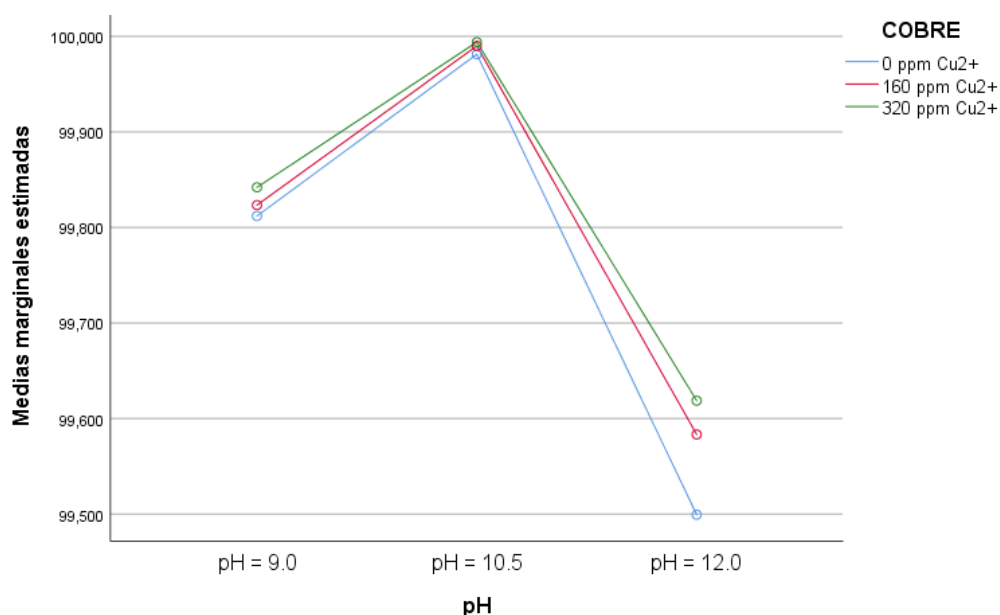


Figura 3: Medias marginales estimadas de eficiencia de remoción a tres niveles de pH y tres concentraciones de iones de Cu²⁺.

Fuente: elaborado por el autor

3.2. Discusión

Según los resultados presentados en las Tablas 2 y 3 la aplicación de ozono como oxidante en presencia de iones de cobre a diferentes pHs es prometedora, y se logra un agua residual con un bajo contenido de cianuro total. Pero, a pesar de obtener eficiencias de remoción de cianuro de más del 99%, las combinaciones de pH 9 y pH 12 con las tres concentraciones de iones de cobre producen un agua residual con contenidos de cianuro total mayor que 0.1 mg/L, valor máximo permisible para agua destina para riego de vegetales y bebida de animales, según lo establece Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, que aprobó los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua.

Solo las combinaciones de pH 10.5 y concentraciones de iones de 160 y 320 dieron valores similares de eficiencia de remoción de cianuro, y en ambos casos se obtuvo en promedio 0.02 y 0.03 mg/L, valores que están por debajo del límite máximo permisible de 0.07 mg/L de cianuro total para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable (El Peruano, 06/06/2017).

Con pH 12, con todas las combinaciones de las tres concentraciones de iones de Cu^{2+} , el nivel de cianuro total logrado después del tratamiento es de 10 a 14 veces mayor que el nivel máximo permisible para aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable. Los valores encontrados estarían demostrando que a pH 12, el ozono tiene menos efecto que con los otros pHs.

Los mejores valores obtenidos corresponden a pH 10.5 – 160 ppm Cu^{2+} y pH 10.5 – 320 ppm Cu^{2+} , con los que se obtuvo eficiencias de remoción de 99.990 y 99.994% respectivamente. Al ser estos valores similares, se considera que la mejor combinación para ser aplicada para la degradación de cianuro seria pH 10.5 y 160 ppm de Cu^{2+} .

El comportamiento del proceso con el pH es bien pronunciado, tal como se ve en la Figura 3. A pH 9 y pH 12 la disminución es notable, y es más pronunciado a pH 12. Esta conducta de la degradación con el pH es similar al encontrado por Carrillo (2000), quien demostró que la destrucción total del cianuro se realiza a condiciones alcalinas, con pH mayor a 9.0, y además halló que la velocidad de oxidación disminuye haciéndose nula a pH cercanos a 2.0. Esto sugiere que el

ácido hidrocianico formado por la hidrólisis del cianuro a valor de pH menores que 9,0 no es oxidado por el ozono.

La tendencia de la degradación de ozono con el pH es similar al encontrado por Morillo et al. (2019) en reciente investigación. Estos autores encontraron que utilizando solo ozono, la remoción de cianuro a pHs 10 y 11 fueron 90.8 y 93.3% respectivamente, y emplearon solo 6.0 minutos. Los mismos autores cuando utilizaron ozono y carbón activado como catalizador la remoción fue 97.6 y 98.0% para los pH 10 y 11, respectivamente, lo que estaría demostrando que la presencia de carbón activado no tiene influencia marcada.

La menor actividad del ozono a pH 12.0, se debería a que valores de pH mayores de 11.0 el ozono se descompone y se produce menos radicales hidronios, siendo la oxidación menos efectiva (Gómez, 2012).

El análisis factorial de varianza, mostrado en la Tabla 5, corrobora lo expresado anteriormente. En primer lugar, se deduce que las variables ensayadas (pH y concentración de iones Cu^{2+}) tiene efecto tanto individual como combinado sobre la variable dependientes, es decir la eficiencia de remoción del cianuro total. Por el valor de F, de la misma tabla, se demuestra que el mayor efecto lo tiene el pH, seguido de la concentración de iones Cu^{2+} , y un poco menor el efecto combinado de las dos variables. Este menor efecto de los iones Cu^{2+} demostraría que solo actúa como catalizador acelerando la reacción, y faltaría hacer un estudio sobre el tiempo de reacción con presencia y sin presencia de iones de cobre.

CONCLUSIONES

1. Se determinó que existe un efecto significativo del pH y concentración de iones de cobre sobre la degradación de cianuro durante el proceso de ozonización. El efecto fue tanto individual como combinado.
2. Los niveles de pH empleados fueron 9.0, 10.5 y 12.0. Los niveles de concentración de iones de cobre empleados fueron 0, 160 y 320 ppm. Se utilizó un diseño factorial, nueve combinaciones, 27 ensayos.
3. Se utilizó 5.0 mg de O_3 por mg de cianuro, siendo el estequiométrico solo 1.85 mg de O_3 por mg de cianuro.
4. Se logró eficiencias de remoción de cianuro mayores a 99%, pero solo con pH 10.5 se logró valores debajo los límites establecidos en el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM. Con pH 12, los niveles de cianuro fueron cerca de 10 veces más que el permitido.
5. El pH tuvo un mayor efecto sobre la degradación del cianuro. Los iones de cobre tuvieron menos efecto y mucho menos la combinación de las dos variables.
6. La mejor combinación fue pH 10.5 y 160 ppm de iones Cu^{2+} , con el cual se logró una remoción de 99.99% y un nivel de cianuro residual de 0.02 ppm.

RECOMENDACIONES

1. Recomendar la aplicación de ozonización para degradación de efluentes reales que contienen cianuro, con pH 10.5 y una concentración de iones de cobre de 160 ppm.
2. Ensayar otros sistemas de oxidación que incluyan ozono. Ejemplo O_3/UV , O_3/TiO_2 , $O_3/diatomitas$, O_3/H_2O_2 .
3. Realizar una evaluación económica del uso de un generador de ozono con tecnología moderna.
4. Realizar un estudio de la cinética de la degradación del cianuro con ozono catalizada con iones de Cu^{2+} .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arévalo, C. (2011). Control de efluentes cianurados mediante la oxidación con Peróxido de Hidrogeno en un laboratorio de análisis de minerales. (tesis de título profesional). Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química.
- Barbosa, A., y Castro, I. (2012). Estudio catalítico comparativo de los sistemas TiO_2 y $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ en la degradación de cianuro en función del tipo de oxidante. *Ingeniería y Ciencia*, 8 (16), pp. 257–280.
- Carranza, J., y Zambrano, F. (2014). Influencia de la dosificación de cloro y peróxido de hidrógeno sobre el contenido final de cianuro total en el tratamiento de aguas en Minera Yanacocha S.R.L. (Tesis de título profesional). Universidad Nacional de Trujillo, Facultad de Ingeniería.
- Carrillo, P. 2000. Estudio cinético de la oxidación de cianuro y tiocianato con ozono. Unidad Saltillo. Saltillo Coahuila, México. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, pp 200.
- Díaz, M. (2016). Experimentación para la destrucción de cianuro en pulpa y solución de lavado del espesador de relave Minera Inmaculada. (Tesis título profesional). Universidad Nacional de San Martín, Facultad de Ingeniería de Procesos.
- El Peruano. (06/06/2017). Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. Decreto Supremo, N° 004-2017-MINAM. Recuperado de: <https://busquedas.elperuano.pe/normaslegales/aprueban-estandares-de-calidad-ambiental-eca-para-agua-y-e-decreto-supremo-n-004-2017-minam-1529835-2/>

Estándares de calidad ambiental de agua (s/f). Grupo N°3: Riego de vegetales y bebida de animales. Recuperado de: http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/informes_tecnicos/GRUPO%20DE%20USO%203.pdf

Gaviria, A., y Meza, L. (2006). Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas.

Gómez, P. (2012). Degradación de Cianuros mediante Oxidación Química en Efluentes Industriales. (tesis de maestría). Universidad de Oviedo, Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.

Guerrero, J. 2006. Cianuro: Toxicidad y Destrucción Biológica, Perú, *Revista, El Ingeniero de Minas*, 10 (35), p.23-25.

Glanpracha, N., Annachhatre, A. (2016). Anaerobic co-digestion of cyanide containing cassava pulp with pig manure. *Bioresour Technol* 214, pp.12–121. Instituto Internacional Para el Manejo de Cianuro. (2016). Definiciones y Siglas. Recuperado de: https://www.cyanidecode.org/sites/default/files/sppdf/02_SP_Definitions_Acronyms.pdf

Javaheri, S., Aminzadeh, S., Zamani, M., Motallebi, M. (2017). Significant increase in cyanide degradation by *Bacillus* sp. M01 PTCC 1908 with response surface methodology optimization. *AMB Express*, 7:200.

Kebeish, R., Aboelmy, M., El-Naggar, A., El-Ayouty, Y., Peterhansel, C. (2015) Simultaneous overexpression of cyanidase and formate dehydrogenase in *Arabidopsis thaliana* chloroplasts enhanced cyanide metabolism and cyanide tolerance. *Environ Exp Bot* 110, pp.19–26.

- Maya, M., Guzman, J., Hinojosa, L. Hernandez, A. (2018). Synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuPc for methylene blue and potassium cyanide degradation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, pp. 74–82.
- Mirizadeh, S., Yaghmaei, S., Nejad, ZG (2014) Biodegradation of cyanide by a new isolated strain under alkaline conditions and optimization by response surface methodology (RSM). *J Environ Health Sci Eng* 12 (1):1.
- Morillo, J., Cevallos, N., Sandoval, C., Vargas, P., y Muñoz, F. (2019). Tratamiento combinado con el uso de ozono para la remoción de cianuro de efluentes: una comparación. *Rev.Int. Contam.Ambie.*, 35 (2), pp. 459-467.
- Nava. F., Uribe, A., Perez, R. (2003). Use of ozone in the treatment of cyanide containing effluents. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 3 (3), pp.316-323.
- Pedregosa, J. (2016). Degradación bacteriana de cianuro y compuestos nitrogenados tóxicos. (Tesis doctoral). Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Universidad de Córdoba.
- Pinto, M. (2013). Estudio sobre la cinética de reacción del gas ozono (O_3) con iones de cianato (CNO^-) en aguas residuales del proceso Macarthur-Forrest. (Tesis de maestría). Universidad de San Carlos de Guatemala, Facultad de Ingeniería.
- Ramírez, A. (2010). Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *An. Fac.med.*, 72 (1), pp. 54-61.

ANEXOS

A.1 Preparación de la solución de 500 ppm de cianuro

Volumen de trabajo: 3 litros

Concentración inicial: 500 ppm = 500 mg/L

Peso inicial de cianuro de sodio Q.P.: $500 \times 3 = 1500 \text{ mg} = 1.5 \text{ gramos}$

Pureza: 99.2%

Peso inicial de cianuro comercial: $1.5/0.992 = 1.5121 \text{ gramos}$

A.2 Dosificación de iones de cobre (Cu^{2+}): 160 y 320 mg/L

160 ppm Cu^{2+} = 160 mg/litro

Volumen de trabajo: 3 litros

Peso de Cu^{2+} = $160 \times 3 = 480 \text{ mg}$

Peso molecular del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 249.68 g/mol

Peso del cobre: 63.546 g/mol

Porcentaje de cobre en el sulfato de cobre pentahidratado:

$$(63.546/249.68) \times 100 = 25.451\%$$

Peso de Sulfato de cobre pentahidratado (Q.P.) para el ensayo:

$$480/0.25451 = 1885.977 \text{ mg}$$

Peso de sulfato de cobre pentahidratado comercial para el ensayo:

$$1885.977/0.99 = 1905.027\text{mg}$$

320 ppm Cu^{2+} = 320 mg/litro

Peso de sulfato de cobre pentahidratado comercial para el ensayo

$$1905.027 \times 2 = 3810.054 \text{ mg}$$

A.3 Tiempo de dosificación de ozono

Overview

Quick Details

Power Source: Electrical generator

Installation: Portable

Capacity (CFM): 1.00

Voltage (V): 220 (Mainland)

Brand Name: QLOZONE

Housing: high grade stainless Steel

Ozone concentration: 3-9-15 mg/L

Timer: 0-120 Minutes

Net weight: 3.2kg

support

Accessories: 3 meters high grade 5*9mm silicon tube, 1 air stone

Type: Ozone Generator, Household ozone

Certification: CE, RoHS

Power (W): 60

Place of Origin: Guangdong, China

Model Number: CH-KTA-3G

Warranty: 12 months from date of purchase

Application: air purifier, water treatment

Size: 330*160*210mm

Advantage: factory after-sale technology

Flujo de aire: 28.317 litros/min

Concentración de ozono: 15 mg/L (valor máximo)

Flujo de ozono: $15 \times 28.317 = 424.755$ mg/min

Ozono requerido teórico: 1.85 mg O₃ por mg de cianuro

Ozono requerido real: 5 mg O₃ por mg de cianuro

Total de Ozono requerido real: $5 \times 1512.1 = 7560.5$ mg

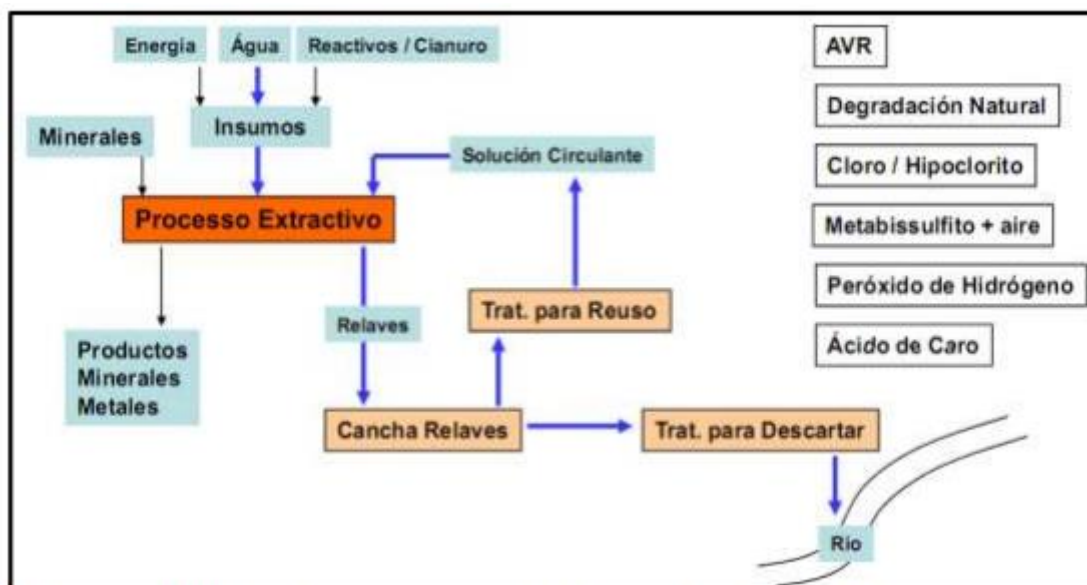
Tiempo de alimentación de ozono: $7560.5/424.755 = 17.8$ min

Se consideró: 20 minutos

A.4. Determinación de cianuro total con equipo Hanna C200 (FOTOMETRO)

- ❖ Seleccione el número de programa correspondiente al cianuro (13) en línea inferior del display pulsando PROGRAM t y ▲.
- ❖ Llene la cubeta hasta la marca de los 10 ml y cierre la tapa.

- ❖ Pulse ZERO y el mensaje "SIP" parpadeará en el display. • Espere unos segundos y el display mostrará "-0.0-". El equipo está puesto a cero y preparado para medir.
- ❖ Retire la cubeta, añada el contenido de una cucharada de reactivo de cianuro HI 93714A. Cierre la tapa inmediatamente.
- ❖ Cierre la tapa inmediatamente, para prevenir el escape del gas de cloro que aparece durante la reacción, y agítelo suavemente durante unos treinta segundos.
- ❖ Espere 30 segundos, añada el contenido de un paquete de reactivo HI 93714B y agite suavemente durante 10 segundos.
- ❖ Añada inmediatamente el contenido de un paquete de reactivo HI 93714C, coloque la tapa y agite vigorosamente durante 29 segundos.
- ❖ Inserte nuevamente la cubeta en el instrumento.
- ❖ Pulse TIMED y el display mostrará el contador previo a la medida, o, alternativamente espere durante 25 minutos y pulse READ DIRECT. En ambos casos el mensaje "SIP" parpadeará durante la medición.
- ❖ En caso que no da lectura es porque esta fuera del rango. En este caso emplear método de dilución.



A.5. Fotómetro multiparamétrico Hanna



Figura 4: Fotómetro multiparamétrico Hanna

A.6. Generador de ozono modelo CH-KTA-3G



Figura 5: Generador de ozono modelo CH-KTA-3G

A.7. Reactivo para determinación de cianuro

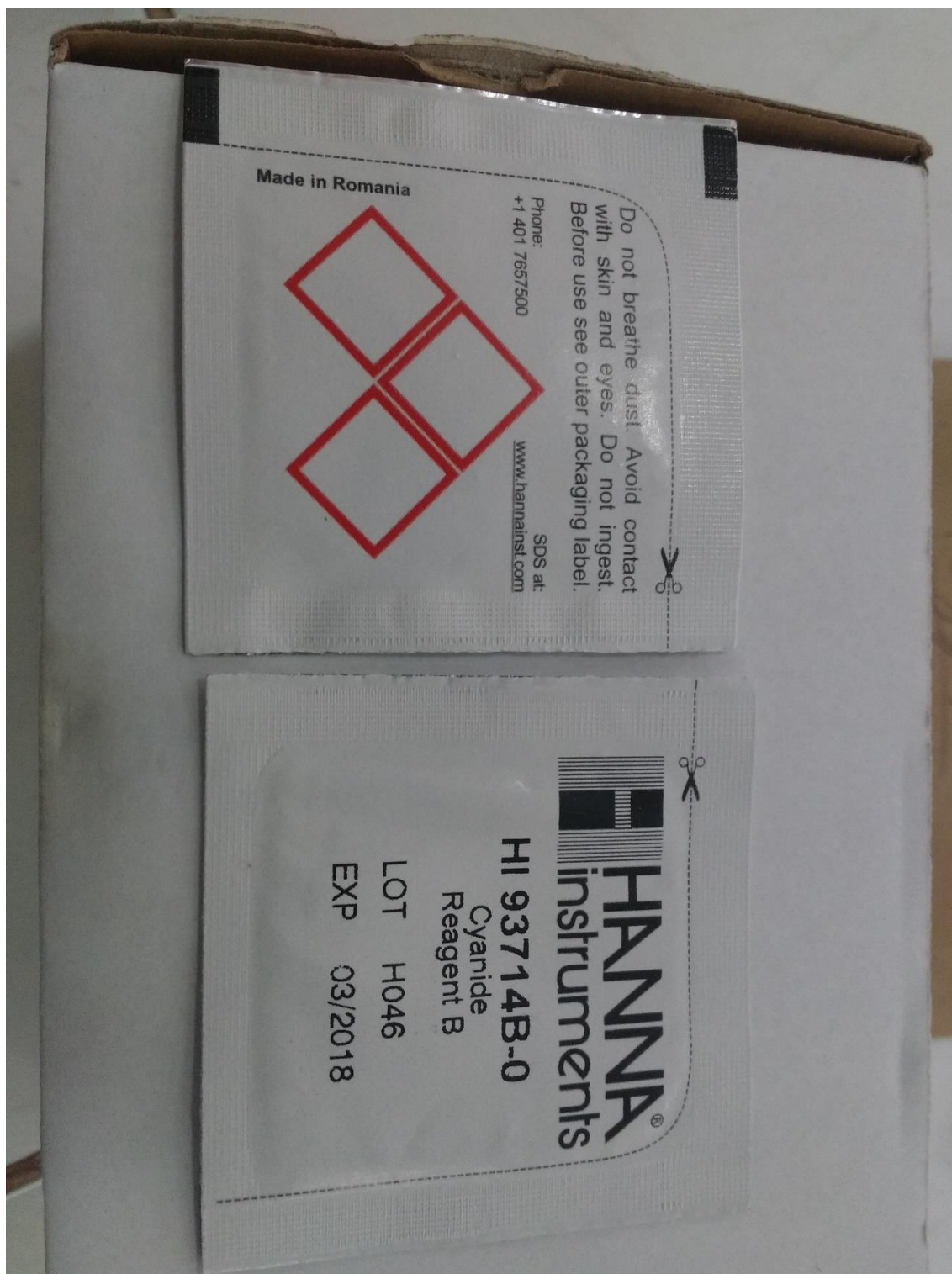


Figura 6: Reactivo para determinación de cianuro

A.8. Reactor batch y equipo de ozonización



Figura 7: Reactor batch y equipo de ozonización

A.9. Realizando los experimentos



